

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 12 月 31 日 (31.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/001735 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G11B 7/24, 7/004
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007974
(22) 国際出願日: 2003 年 6 月 24 日 (24.06.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-183498 2002 年 6 月 24 日 (24.06.2002) JP
特願2003-041921 2003 年 2 月 19 日 (19.02.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): TDK株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP). 独

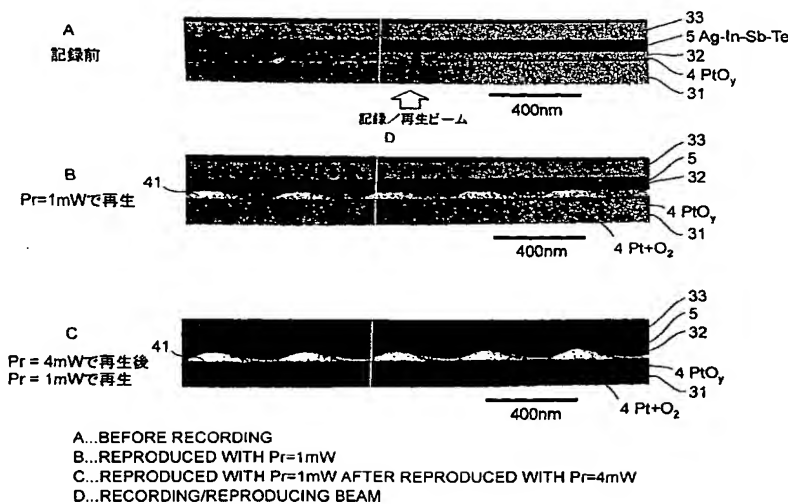
立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP). パイオニア株式会社 (PIONEER CORPORATION) [JP/JP]; 〒153-8654 東京都目黒区目黒1丁目4番1号 Tokyo (JP). シャープ株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒545-8522 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 Osaka (JP). 日本サムスン株式会社 (SAMSUNG JAPAN CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8488 東京都中央区日本橋浜町2丁目31番1号 浜町センタービル 18 階 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菊川 隆

[続葉有]

(54) Title: OPTICAL RECORDING/REPRODUCING METHOD AND OPTICAL RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 光記録/再生方法および光記録媒体



(57) **Abstract:** A recorded mark row is formed on an optical recording medium having a noble metal oxide layer by deforming the noble metal oxide layer by the decomposition of the noble metal oxide. A recorded mark row is read by irreversibly depositing noble metal particles in a recorded mark row-formed noble metal oxide layer and irradiating the deposited noble metal particles with a reproducing laser beam. When the wavelength of a reproducing laser beam is λ , the numerical aperture of a laser beam irradiation optical system NA, a recorded mark row includes at least recorded marks having a mark length of less than $0.37 \lambda / NA$. When recording/reproducing a recorded mark row including recorded marks with sizes smaller than a resolution limit or close to the resolution limit although larger than it, a high reproduction output is obtained and a high reproduction resistance is realized in all the recorded marks included.

(57) 要約: 貴金属酸化物層を有する光記録媒体に対し、貴金属酸化物の分解によって貴金属酸化物層を変形させることにより記録マーク列を形成する。記録マーク列が形成されている貴金属酸化物層において貴金属粒子を不可逆的に析出させ、析出した貴金属粒子に再生レーザービームを照射することにより記録マーク列を読み出す。再生レーザービームの波長を λ 、レーザービーム照射光学系の開口数をNAとしたとき、記録マーク列は、マーク長が $0.37 \lambda / NA$ 未満である記

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/001735 A1



(KIKUKAWA, Takashi) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 富永 淳二 (TOMINAGA, Junji) [JP/JP]; 〒305-8562 茨城県つくば市東1丁目1番1中央第4独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 島 隆之 (SHIMA, Takayuki) [JP/JP]; 〒305-8562 茨城県つくば市東1丁目1番1中央第4独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 橋 昭弘 (TACHIBANA, Akihiro) [JP/JP]; 〒350-2288 埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号 パイオニア株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 藤 寛 (FUJI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒619-0237 京都府相楽郡精華町光台7-13-5 Kyoto (JP). 金 朱鎬 (KIM, Jooho) [KR/JP]; 〒305-8562 茨城県つくば市東1丁目1番1三星電子株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 石井 陽一 (ISHII, Yoichi); 〒113-0034 東京都文京区湯島3丁目23番1号 天神弥栄興産ビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

録マークを少なくとも含む。このように、解像限界より小さい記録マーク、または、解像限界以上ではあるが解像限界に近い寸法をもつ記録マークを含む記録マーク列を記録/再生する際に、本発明によれば、含まれる全ての記録マークにおいて高い再生出力が得られ、かつ、高い再生耐久性が実現する。

明細書

光記録／再生方法および光記録媒体

5 技術分野

本発明は、光の回折によって決定される解像限界近傍およびこの解像限界よりも小さい寸法をもつ記録マークの記録および再生が可能な光記録／再生方法と、光記録媒体とに関する。

10 背景技術

通常、レーザービームを用いた再生方法では、光の回折によって決定される解像限界が存在する。この解像限界は、レーザービームの波長 λ とレンズの開口数NAとによって決定される。カットオフ空間周波数は $2NA/\lambda$ なので、記録マークの長さと、隣接する2つの記録マーク間にあるスペースの長さとが同じである記録マーク列は、その空間周波数が $2NA/\lambda$ （ラインペア/nm）以下であれば読み取り可能である。この場合、読み取り可能な空間周波数に対応するマーク長（＝スペース長）は、

$$\lambda/4NA = 0.25\lambda/NA$$

となる。すなわち、配列ピッチ $0.5\lambda/NA$ 未満、マーク長 $0.25\lambda/NA$ 未満の記録マーク列を読み出して再生信号を得ることはできない。したがって、高密度に記録された信号を読み出すためには、 λ を小さくする、および／または、NAを大きくすることが有効であり、これらに関して多くの技術的検討が行われている。

一方、解像限界をより小さくしようとする検討とは別に、解像限界より小さい記録マークを読み出すための技術として、様々な超解像再生技術が提案されてい

る。超解像再生技術としては、たとえば、レーザー照射によって開口等を生じる機能を有する層を媒体内に設けることによって、媒体内で実質的にNAを高める技術が提案されている。

また、たとえばJpn. J. Appl. Phys. Vol. 39 (2000) pp. 980-981には、近接場光を利用した超解像技術が記載されている。この文献に記載されている光ディスクは、近接場光を用いて記録および再生が行われる。この光ディスクは、記録／再生光入射側から、ポリカーボネート基板、厚さ170nmのZnS-SiO₂層、厚さ15nmのAgO_x層（読み出し層）、厚さ40nmのZnS-SiO₂層、厚さ15nmのGe₂Sb₂Te₅層（記録層）および厚さ20nmのZnS-SiO₂層をこの
10 順で積層した構造をもつ。この光ディスクにおける記録層は、相変化材料であるGe₂Sb₂Te₅からなる。そのためこの光ディスクでは、非晶質の記録層に結晶質記録マークを形成することになる。

上記文献では、解像限界より小さい記録マークを記録し、記録後にAgO_x層にレーザービームを照射することによって、AgO_xをAgとO₂とに分解してAg
15 プローブを生成し、このAgプローブの周囲に近接場光を発生させることにより、記録マークを読み出している。再生後にレーザービームが移動すると、AgおよびO₂は再びAgO_xに戻る。すなわち、Agプローブの生成は可逆的である。実際にこの技術を用いることにより、レーザー波長 $\lambda = 635\text{ nm}$ 、開口数NA = 0.60の光学系（解像限界ピッチ530nm、解像限界マーク長265nm）を用
20 い、マーク長200nmのマーク列の読み出しに成功している。このときの読み出しパワーは2.5mWであり、線速度は6.0m/sである。しかし、この超解像再生技術では、信号強度の尺度の一つであるcarrier to noise ratio (CNR) が小さく実用レベルではない。また、読み出し層にプローブを生成するための読み出しパワーが比較的大きいため、読み出し用のレーザービームの照射によって記
25 録層の非マーク部のアモルファス相が結晶化しやすい。そのため、繰り返し読み

出しにより記録マークが劣化する、すなわち再生耐久性が十分ではない、という問題を抱えている。

発明の開示

- 5 本発明の目的は、光の回折によって決定される解像限界より小さい記録マーク、または、解像限界以上ではあるが解像限界に近い寸法をもつ記録マークを含む記録マーク列を記録／再生する際に、含まれる全ての記録マークにおいて高い再生出力が得られ、かつ、高い再生耐久性を実現することである。

上記目的は下記（１）～（８）の本発明によって達成される。

- 10 （１） 光記録媒体に対し、記録レーザービームを照射して記録マーク列を形成することにより記録を行い、開口数NAの光学系を用いて波長 λ の再生レーザービームを照射して記録マーク列を読み出すことにより再生を行う方法であって、
光記録媒体は、貴金属酸化物を含有する貴金属酸化物層を有し、
記録マーク列は、貴金属酸化物の分解によって貴金属酸化物層が変形すること
15 により形成されたものであり、マーク長が $0.37\lambda/NA$ 未満である記録マークを少なくとも含み、

記録マーク列が形成されている貴金属酸化物層において貴金属粒子を不可逆的に析出させ、析出した貴金属粒子に再生レーザービームを照射することにより記録マーク列を読み出す光記録／再生方法。

- 20 （２） 貴金属酸化物層に銀酸化物、白金酸化物およびパラジウム酸化物の少なくとも１種が含有される上記（１）の光記録／再生方法。

（３） 光記録媒体が、貴金属酸化物層を挟むように第１誘電体層および第２誘電体層を有する上記（１）または（２）の光記録／再生方法。

- 25 （４） 光記録媒体が金属および／または半金属を主成分とする光吸収層を有し、光吸収層と貴金属酸化物層とが第２誘電体層を挟むように存在する上記

(3) の光記録／再生方法。

(5) 光吸収層が少なくとも S b および／または T e を含有する上記 (4) の光記録／再生方法。

(6) 光記録媒体が第 3 誘電体層を有し、第 3 誘電体層と第 2 誘電体層とが
5 光吸収層を挟むように存在する上記 (4) または (5) の光記録／再生方法。

(7) 光記録媒体が金属および／または半金属を主成分とする反射層を有し、
反射層と光吸収層とが第 3 誘電体層を挟むように存在する上記 (6) の光記録／
再生方法。

(8) 貴金属酸化物を含有する貴金属酸化物層を有し、前記貴金属酸化物が
10 白金酸化物および／またはパラジウム酸化物である光記録媒体。

図面の簡単な説明

図 1 A は、本発明の光記録媒体の構造を示す断面図である。図 1 B および図 1
C はそれぞれ薄膜構造を示す図面代用写真であって、図 1 A に示す媒体の断面の
15 透過型電子顕微鏡写真であり、図 1 B は、記録後に 1 mW のパワーで再生した後の
写真、図 1 C は、記録後に 4 mW のパワーで再生し、次いで 1 mW のパワーで再生し
た後の写真である。図 2 は、本発明の光記録媒体の構成例を示す断面図である。

図 3 は、本発明の光記録媒体の他の構成例を示す断面図である。図 4 は、本発
明の光記録媒体の他の構成例を示す断面図である。図 5 は、本発明の光記録媒体
20 の他の構成例を示す断面図である。図 6 は、マーク長と C N R との関係を示すグ
ラフである。図 7 は、マーク長と C N R との関係を示すグラフである。図 8 は、
マーク長と C N R との関係を示すグラフである。図 9 は、再生回数と C N R との
関係を示すグラフである。図 1 0 は、再生回数と C N R との関係を示すグラフで
ある。図 1 1 は、再生回数と C N R との関係を示すグラフである。図 1 2 は、マ
25 ーク長と C N R との関係を示すグラフである。図 1 3 は、反射層の厚さと C N R

との関係を示すグラフである。図 1 4 A は、本発明の光記録媒体の構造を示す断面図である。図 1 4 B および図 1 4 C はそれぞれ薄膜構造を示す図面代用写真であって、図 1 4 A に示す媒体の断面の透過型電子顕微鏡写真であり、図 1 4 B は、記録後に 1 mW のパワーで再生した後の写真、図 1 4 C は、記録後に 4 mW のパワーで再生し、次いで 1 mW のパワーで再生した後の写真である。図 1 5 は、マーク長と CNR との関係を示すグラフである。図 1 6 は、マーク長と CNR との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

10 本発明の発明者らは、貴金属酸化物層を有する媒体において、貴金属酸化物層を記録層として用い、この層に解像限界より小さい微小な記録マークまたは解像限界より大きい解像限界に近い微小な記録マークを記録し、閾値以上の再生パワーで再生を行うことによって、超解像再生において高い CNR が得られ、かつ、高い再生耐久性が得られることを見いだした。

15 図 1 A に、本発明の記録／再生方法が適用される光記録媒体の好ましい構成例を示す。この光記録媒体は、基板（図示せず）上に、第 1 誘電体層 3 1、貴金属酸化物層 4、第 2 誘電体層 3 2、光吸収層 5 および第 3 誘電体層 3 3 をこの順で設けたものである。貴金属酸化物層 4 は AgO_x ($x = 1$) から構成し、光吸収層 5 は Ag-In-Sb-Te 合金から構成し、誘電体層 3 1、3 2、3 3 は ZnS-SiO_2 から構成してある。記録／再生のためのレーザービームは、基板を通して貴金属酸化物層 4 および光吸収層 5 に照射される。

この媒体の特定の記録トラックに対し、開口数 $\text{NA} = 0.60$ の光学系を用いて波長 $\lambda = 635 \text{ nm}$ の記録レーザービームを照射することにより、配列ピッチ 400 nm（マーク長 200 nm）の記録マーク列を記録した。記録レーザービームは、
25 記録パワーレベル（10 mW）およびバイアスパワーレベル（1 mW）の 2 種のパワ

ーレベルをもつように強度変調したものである。すなわち、記録パワーは10mWとした。次いで、再生パワー P_r を1mWまたは4mWとして再生を行い、CNRを測定した。その結果、再生パワー1mWではCNRが得られなかったが、再生パワー4mWで41dBという高いCNRが得られた。この場合、解像限界ピッチが530nm、解像限界マーク長が265nmなので、本発明により、超解像再生において従来にない高CNRが得られたことがわかる。

図14Aに示す媒体は、貴金属酸化物層4を PtO_y ($y=2$) から構成したほかは図1Aに示す媒体と同じ構成である。この媒体に対し、記録パワーレベルを10.5mWに変更したほかは図1Aに示す媒体と同条件で記録を行い、CNRを測定した。その結果、再生パワー1mWではCNRが得られなかったが、再生パワー4mWで40dB以上のCNRが得られた。

再生パワー1mWで再生した後の図1Aに示す媒体について、断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を図1Bに示す。また、再生パワー4mWで再生し、次いで、再生パワーを1mWとして再び再生した後のこの媒体について、断面のTEM写真を図1Cに示す。また、再生パワー1mWで再生した後の図14Aに示す媒体について、断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を図14Bに示す。また、再生パワー4mWで再生し、次いで、再生パワーを1mWとして再び再生した後のこの媒体について、断面のTEM写真を図14Cに示す。これら各図に示す断面は、記録トラックとほぼ平行、すなわち記録マーク列とほぼ平行である。

図1Bから、記録前に AgO_x 層が存在していた領域に、記録ビーム照射により空洞が形成されたこと、この空洞の断面形状が周期的に変動しており、その変動周期が記録マークの配列ピッチの400nmに対応していること、が明瞭に見て取れる。したがって、図1Bの空洞断面において、凸部（空洞の高さが相対的に大きい領域）が記録パワーレベルのレーザービームを照射した領域（記録マーク）に対応し、凹部（空洞の高さが相対的に小さい領域）がバイアスパワーレベ

ルのレーザービームを照射した領域（スペース）に対応すると考えられる。また、空洞内には、A g 粒子 4 0 がわずかに析出している。また、光吸収層 5 は、記録前は非晶質であったが、記録後は、記録したトラックの全域で結晶化していた。

図 1 C から、4 mW のパワーで再生した後は、記録時に形成された空洞の輪郭に変化は認められないが、空洞中の A g 粒子 4 0 が顕著に増えていることがわかる。すなわち、再生レーザービーム照射により、A g 粒子の析出が生じたことがわかる。なお、空洞中において A g 粒子 4 0 は均一に分布しているわけではないが、分布の不均一さによる再生信号の欠落は認められなかった。

一方、図 1 4 B および図 1 4 C から、貴金属酸化物層 4 を P t O_y から構成した場合にも、貴金属酸化物層 4 内に記録マークに対応する空洞が形成されることがわかる。また、この場合、スペースに相当する領域には実質的に空洞が形成されず、図 1 B の A g O_x 層に比べ、記録マークに相当する空洞の外形がより明瞭となっていることがわかる。さらに、図 1 4 B および図 1 4 C から、P t O_y 層では、記録時に空洞内に析出した P t 粒子 4 1 は、4 mW の高パワーで再生しても、形態、粒径、析出密度がほとんど変化しないことがわかる。

以上の結果から、まず記録メカニズムの考察を行う。A g O_x からなる貴金属酸化物層 4 では、記録時（記録パワーレベルのレーザービームを照射時）に A g O_x → A g + x / 2 O₂ の分解と光吸収層 5 の結晶化とが起こる。記録時に発生した酸素ガス（O₂）は、貴金属酸化物層 4 内で体積膨張を起こして貴金属酸化物層 4 を変形させるとともに第 2 誘電体層 3 2 と光吸収層 5 とを押し上げる。また、P t O_y からなる貴金属酸化物層 4 においても、同様な分解が生じる。その結果、記録パワーレベルのレーザービームを照射した部位では、第 2 誘電体層 3 2 が図中の上方に突き出すように湾曲すると共に、その周囲に比べ光吸収層 5 の厚さが薄くなり、これによりこの部位は記録マークとして機能することになる。形成された空洞内には O₂ が封入されていると考えられる。このメカニズムが働くため

には、貴金属酸化物が貴金属と O_2 とに分解すること、分解によって発生した O_2 が貴金属属酸化物層4を変形させること、すなわち第2誘電体層32と光吸収層5も変形させること、の2つのプロセスが必要となる。記録の際に、典型的な相変化記録材料からなる光吸収層5が全面的に結晶化を起こしていることから、この記録メカニズムは、結晶質と非晶質との反射率の違いに基づいて記録マークを検出する相変化型記録媒体における記録メカニズムとは異なる。

次に、再生メカニズムの考察を行う。図1Cから、超解像再生によりAg粒子40が多量に析出することが明らかとなった。記録時に AgO_x から $Ag + x/2 O_2$ への分解によって生成したAgは、図1Bに示されるように、一部が凝集してAg粒子40となる。図1Bからは確認できないが、凝集しなかったAgは、超微粒子の形で空洞の壁面に付着していると考えられる。この状態において、ある程度以上のパワーをもつ再生レーザービームを照射すると、Agの超微粒子が凝集し、TEMによって観察可能な程度の大きさのAg粒子が析出する。そして、このAg粒子が、近接場光を散乱するプローブとなり、前記Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39 (2000) pp. 980-981に記載されたAgプローブと同様に機能して近接場光を伝搬光に変換し、超解像再生を可能にするものと考えられる。

図1Bおよび図1Cでは、マーク長およびスペース長がともに200nmと短いため、マークでの O_2 発生による貴金属酸化物4の変形がスペースにも影響を及ぼした結果、スペースに相当する領域も空洞となっている。しかし、より長いマーク長およびより長いスペース長をもつ記録マーク列を記録したところ、スペースにおいて貴金属酸化物4内に空洞は形成されず、また、マークにおいて空洞の高さは一定であった。

本発明では、再生時のレーザービーム照射によって貴金属酸化物層4の空洞内にいったん析出した貴金属粒子は、再生後においても消失することはない。したがって、2回目以降の再生に際してさらに貴金属粒子を析出させる必要はない。

ただし、4 mWのパワーで再生して図1 Cに示される状態となった後、再生パワーを1 mWまで低下させたところ、CNRが得られなくなったので、2回目以降の再生に際しても、超解像再生が可能となる強度のレーザービームを照射する必要がある。

- 5 なお、貴金属粒子の析出は、再生レーザービームの照射によって行う必要はなく、再生前に、貴金属粒子析出のためにレーザービームを照射しておいてもよい。

また、図1 Bおよび図1 Cに示す例では、記録時に貴金属粒子がわずかに析出しているが、記録時における貴金属粒子の析出量はさらに多くてもよい。たとえば、図1 4 Bおよび図1 4 Cに示されるように、記録時に貴金属粒子が多量に析出
10 出して、再生時など、その後のレーザービーム照射時には貴金属粒子の析出密度がほとんど変化しなくてもよい。また、記録時に析出した貴金属粒子の結晶構造や粒径が、再生時など、その後のレーザービーム照射時に変化してもよい。

記録時および超解像再生時には、貴金属酸化物層4を透過したレーザービームが光吸収層5に照射されるように、レーザービーム入射方向を設定することが好ましい。金属および／または半金属からなる光吸収層5を通してレーザービームを貴金属酸化物層4に照射する場合、光吸収層5による反射および吸収を考慮して、レーザービームのパワーを高くする必要がある、光吸収層5が破損するおそれがある。また、光吸収層5が相変化材料から形成される場合、貴金属酸化物層4を透過させずに光吸収層5に直接レーザービームを照射すると、貴金属酸化物層4に記録マークが形成されずに光吸収層5に非晶質または結晶質からなる記録
20 マークが形成されることがある。その場合、本発明が特徴とする記録／再生メカニズムが実現しなくなる。

なお、本発明は、媒体が光吸収層5を有しない場合も包含する。その場合、記録時および再生時のいずれにおいても、レーザービームは媒体のどちらの面から
25 入射させてもよい。

ところで、特許第 3 1 5 7 0 1 9 号公報および特許第 3 0 7 1 2 4 3 号公報には、酸化銀からなる記録層を有し、記録ビーム照射により酸化銀が $A g$ と O_2 とに分解されて記録層中に空隙が形成される光記録媒体が記載されている。これらの光記録媒体は、記録時に酸化銀層中に空隙が形成される点で本発明が適用される媒体と類似する。しかし、これらの公報では、解像限界付近の寸法をもつ微小な記録マークの再生について全く着目しておらず、また、これらの公報の実施例では、再生レーザービームとして波長 7 8 0 nm、パワー 0. 5 mW のものを用いているが、この程度の再生パワーでは $A g$ 粒子を析出させることはできないため、超解像再生は不可能である。

光記録媒体に情報を記録する際には、E F M 等のデータ変調方式によって変調された信号に基づいてレーザービーム強度を変調して媒体に照射し、様々な長さの記録マークを含む記録マーク列を記録トラックに形成する。本発明は、解像限界である $0. 25 \lambda / NA$ より小さい記録マークを再生する際に高 CNR が得られるという優れた効果を示す。また、解像限界より大きい解像限界に近い微小な記録マークを再生する際にも、CNR 向上効果が実現する。CNR 向上効果が大きいのは、マーク長が $0. 37 \lambda / NA$ 未満、特に $0. 28 \lambda / NA$ 以下である記録マークを再生するときである。したがって本発明は、このような寸法の記録マークを含む記録マーク列を形成する場合に有効である。

なお、マーク長が著しく短いと、本発明によっても高 CNR を得ることが困難となるため、本発明は、マーク長が $0. 05 \lambda / NA$ 以上、特に $0. 09 \lambda / NA$ 以上の記録マークを含む記録マーク列の再生に適用することが好ましい。

本発明では、記録時に、貴金属酸化物を分解して貴金属酸化物層中に空洞を形成し、再生前または少なくとも初回の再生時に、貴金属粒子を不可逆的に析出させる必要がある。記録パワーおよび/または再生パワーが低すぎると、このような記録/再生メカニズムが十分に働かなくなり、高 CNR が得られない。一方、

記録パワーおよび／または再生パワーが高すぎると、媒体の耐久性に影響を与え、媒体が損傷することがある。したがって、記録パワーおよび再生パワーには、最適値が存在する。

ただし、短波長のレーザービームを開口数の大きい光学系で照射すると、ビームスポット内のエネルギー密度が高くなるので、波長および開口数が異なる条件では、レーザービームのパワーが同じであってもそれが記録時および再生時に貴金属酸化物層に与える影響は異なる。また、貴金属酸化物層や光吸収層など、媒体を構成する各層の構成材料や厚さが異なる場合、レーザービームのパワーが同じであってもそれが記録時および再生時に貴金属酸化物層に与える影響は異なる。

したがって、本発明において記録パワーおよび再生パワーは、高CNRが得られるように実験的に決定すればよい。なお、本発明では、好ましくは25 dB以上、より好ましくは40 dB以上のCNRが得られることが望ましい。

以下、本発明の記録／再生方法が適用される媒体について、詳細に説明する。

図2に示す媒体構造

本発明の光記録媒体の構成例を図2に示す。この媒体は、基板2上に、第1誘電体層31、貴金属酸化物層4、第2誘電体層32、光吸収層5および第3誘電体層33をこの順で有する。

貴金属酸化物層4

記録前の媒体において、貴金属酸化物層4は貴金属酸化物を含有し、好ましくは、実質的に貴金属酸化物だけから構成される。

貴金属酸化物層には、2種以上の貴金属酸化物が含有されていてもよい。その場合、貴金属酸化物層は単層構造であってもよく、それぞれ少なくとも1種の貴金属酸化物を含有する層を複数積層した積層構造であってもよい。ただし、貴金

属酸化物層に2種以上の貴金属酸化物が含有される場合、記録時に2種以上の貴金属酸化物のすべてが同時には分解しないことがあり、また、再生時に2種以上の貴金属のすべてが同時には凝集しないことがあり、これらにより記録／再生特性が悪影響をうけることがある。したがって、貴金属酸化物層には貴金属酸化物

5 が1種だけ含有されることが好ましい。

本発明で用いる貴金属の種類は特に限定されず、前述した記録／再生メカニズムは、どの貴金属を用いた場合でも機能するが、酸化物の形成のしやすさ、酸化物の安定性、可視光による近接場光の発生効率の観点から、白金、銀およびパラジウムの少なくとも1種が好ましく、銀および／または白金がより好ましく、より高いCNRが得られ、かつ再生耐久性が高くなることから、特に白金が好ましい。

白金酸化物を用いる場合、これを PtO_y で表したとき、微小な記録マークを再生する際に高いCNRを得るためには、好ましくは

0. $5 \leq y$ 、より好ましくは

15 $1 \leq y$

とする。ただし、 y が大きいと、解像限界よりマーク長が大きい記録マークを再生する際のCNRが低くなってしまうため、様々な長さの記録マークを含む記録マーク列を再生する際に高い出力を得るためには、好ましくは

$y \leq 4$ 、より好ましくは

20 $y < 3$

である。また、 PtO_y の組成は、再生耐久性にも関わる。解像限界より小さい記録マークの再生耐久性を十分なものとするためには、すなわち繰り返し再生によるCNR低下を抑えるためには、好ましくは

$1 \leq y$

25 とし、解像限界よりマーク長が大きい記録マークの再生耐久性を十分なものとす

るためには、好ましくは

$$2 < y$$

とする。

銀酸化物を用いる場合、これを AgO_x で表したとき、微小な記録マークを再

5 生する際に高い CNR を得るためには、好ましくは

$$0.5 \leq x \leq 1.5, \text{ より好ましくは}$$

$$0.5 \leq x \leq 1$$

である。x が小さすぎると高 CNR が得られにくく、x が大きすぎると AgO_x が不安定となるため、保存耐久性および再生耐久性が低くなりやすい。

10 パラジウム酸化物を用いる場合、これを PdO_z で表したとき、微小な記録マークを再生する際に高い CNR を得るためには、好ましくは

$$1.0 \leq z \leq 1.5$$

である。z が小さすぎると高 CNR が得られにくい。一方、成膜プロセスの都合上、z が 1.5 を超えるパラジウム酸化物膜を形成することは困難である。

15 なお、貴金属酸化物層 4 の組成は、たとえば蛍光 X 線分析により測定することができる。

貴金属酸化物層 4 の厚さは、好ましくは 1 ~ 30 nm、より好ましくは 2 ~ 20 nm である。貴金属酸化物層 4 が薄すぎると、連続膜とすることが困難となり、安定した記録／再生特性が得られにくい。一方、貴金属酸化物層 4 が厚すぎると、

20 高い CNR が得られなくなる。

なお、図 2 から光吸収層 5 を取り去った構造（図 5 に示す構造）も、本発明に包含される。この構造の媒体では、レーザービーム照射の際に貴金属酸化物層 4 が十分には昇温しにくく、その結果、十分に高い CNR が得られにくい。そのため、光吸収層 5 を設けない構造においては、貴金属酸化物層 4 を厚くして光吸収

25 率を高めることが好ましい。この構造における貴金属酸化物層 4 の好ましい厚さ

は、20～100nmである。この場合に貴金属酸化物層4が厚すぎると、貴金属酸化物層4が不安定となって再生耐久性が低くなりやすい。

貴金属酸化物層4の形成方法は特に限定されず、スパッタリング、蒸着などの物理的气相堆積法（PVD）や、化学的气相堆積法（CVD）を用いることができる。これらのうちでは、貴金属ターゲットを用い、酸素を反応ガスとして用いる反応性スパッタリング法が好ましい。

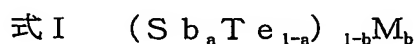
光吸収層5

光吸収層5は、再生時にレーザービームを吸収して昇温することにより、隣合う貴金属酸化物層4を昇温して貴金属析出を促進する。貴金属酸化物層4は、記録／再生用のレーザービームに対する透明性が高いため加熱されにくいので、光吸収層を設けないと十分に高いCNRを得ることが困難となる。

光吸収層5は、レーザービーム照射により十分に昇温するように構成する。そのためには、光吸収層5を、吸収係数の高いものとしたり、熱伝導率の低いものとしたりすればよい。また、本発明では前述したメカニズムで空洞形成により記録マークを形成する必要があるため、空洞形成を妨げないように、光吸収層5を変形しやすいものとするのが好ましい。

光吸収層5の構成材料としては、金属および半金属から選択された1種または2種以上の元素を含む金属または合金（金属間化合物が包含される）を主成分とするものが好ましく、光吸収層5に要求される上記特性を実現しやすいことから、少なくともSbおよび／またはTeを含有する合金が好ましい。

Sbおよび／またはTeを含有する合金の組成としては、



で表されるものが好ましい。上記式Iにおいて、元素MはSbおよびTeをそれぞれ除く元素を表し、aおよびbは原子比を表し、好ましくは

$$0 \leq a \leq 1、$$

$$0 \leq b \leq 0.25$$

である。元素Mの含有量を表すbが大きすぎると、光吸収層に要求される前記特性が不十分となりやすい。元素Mは特に限定されないが、たとえばIn、Ag、
5 Au、Bi、Se、Al、P、Ge、H、Si、C、V、W、Ta、Zn、Ti、
Sn、Pb、Pdおよび希土類元素（Sc、Yおよびランタノイド）から選択される少なくとも1種が好ましい。

なお、上記式Iで表される組成をもつ合金には、相変化記録材料として知られている合金が含まれる。相変化記録材料は、結晶質時の反射率と非晶質時の反射
10 率との相違を利用して、非晶質または結晶質からなる記録マークを読み出す媒体の記録材料として使われる合金である。ただし、本発明における光吸収層5は、結晶質時の反射率と非晶質時の反射率との相違を利用する相変化型記録層としては使用されない。

光吸収層5が相変化記録材料からなり、かつ、非晶質である場合において、貴
15 金属酸化物層4に短い記録マークだけを記録する際には、記録時に光吸収層5面内への熱拡散により、光吸収層5は記録トラック方向に連続的に結晶化される、すなわちマーク間（スペース）においても光吸収層5は結晶化されるため、再生時に問題は生じない。しかし、貴金属酸化物層4に長いスペースを形成する際には、スペース中央付近において光吸収層5が非晶質のまま残ることがある。非晶
20 質のまま残った領域は、再生時に結晶化することがあり、この結晶化により再生信号に乱れが生じることがある。

光吸収層5が非晶質である場合に生じるこのような再生信号の乱れを防ぐためには、貴金属酸化物層4に記録する前に、光吸収層5の全域を結晶化しておくことが好ましい。この結晶化は、相変化型媒体における記録層の全面結晶化（初期
25 化）と同様に、レーザービーム照射によって行うことができる。ただし、光吸収

層 5 の結晶化処理に際しては、貴金属酸化物層 4 において貴金属酸化物の分解が生じないように処理条件を設定する必要がある。

光吸収層 5 の厚さは、薄すぎると十分な光吸収率を確保することが困難となり、厚すぎると記録時に変型しにくくなるため、好ましくは 2 ~ 200 nm、より好ましくは 10 ~ 100 nm とする。

光吸収層 5 の形成方法は特に限定されず、前記した PVD 法や CVD 法を用いることができる。

誘電体層 31、32、33

10 第 1 誘電体層 31 は、記録／再生時に貴金属酸化物層 4 から伝わる熱を面内方向に逃がすことにより基板 2 を保護するために、また、媒体の反射率を制御するために設けられる。第 2 誘電体層 32 は、CNR 向上および貴金属酸化物層 4 の保護のために設けられる。第 3 誘電体層 33 は、光吸収層 5 を保護するために設けられる。第 2 誘電体層 32 は、記録時に貴金属酸化物層 4 での空洞形成に伴って変形する必要があるため、変形しやすい構成とすることが好ましい。

15 各誘電体層の厚さは、その機能が十分に発揮されるように適宜決定すればよいが、通常、第 1 誘電体層 31 は 10 ~ 300 nm、第 2 誘電体層 32 は 5 nm 以上 100 nm 未満、好ましくは 10 ~ 60 nm、第 3 誘電体層 33 は 10 ~ 200 nm であることが好ましい。第 2 誘電体層 32 が厚すぎても薄すぎても、超解像再生時の CNR が低くなってしまう。

20 各誘電体層に用いる誘電体としては、例えば、Si、Ge、Zn、Al、希土類元素などから選択される少なくとも 1 種の金属成分または半金属成分を含む各種化合物が好ましい。化合物としては、酸化物、窒化物または硫化物が好ましく、これらの化合物の 2 種以上を含有する混合物を用いることもできる。ただし、第 2 誘電体層 32 を変形しやすくするためには、窒化ケイ素をはじめとする窒化物

は好ましくない。

なお、第3誘電体層33上に、媒体の保護を目的として樹脂製の保護層を設けてもよい。また、光吸収層5が相変化材料から構成される場合には第3誘電体層33を設けることが好ましいが、第3誘電体層33を設けることは必須ではなく、

5 光吸収層5に接して樹脂保護層を形成してもよい。

これらの誘電体層の形成方法は特に限定されず、前記したPVD法やCVD法を用いることができる。

基板2

10 基板2は、媒体の剛性を維持するために設けられる。基板2の厚さは、通常、0.2～1.2mm、好ましくは0.4～1.2mmとすればよい。基板2には、通常、トラッキングのためのグルーブ（案内溝）を設ける。

なお、本発明では、第1誘電体層31から第3誘電体層33までの各層を、図2に示す積層順とは逆に基板上に積層してもよい。

15 基板2側からレーザービームを媒体に入射させる場合には、透光性材料から基板2を構成する。基板2の構成材料は、必要とされる剛性や透明性などに応じ、樹脂、ガラス、金属、セラミック等の各種材料から選択すればよい。

図3に示す媒体構造

20 図3に示す媒体は、図2に示す媒体の第3誘電体層33上に、反射層6を設けた構造である。反射層6を設ける場合、記録／再生用のレーザービームは、図中の下側から媒体に入射させる。

反射層6を設けることにより、解像限界より大きなマーク長をもつ記録マークの再生出力を向上させることができる。反射層6を設けない構造では、光吸収層

25 5と第3誘電体層33との界面を通過した光はすべて媒体の外側へ透過する。そ

のため、近接場光を使わずに伝搬光の反射を検出することにより読み出される記録マーク、すなわち、超解像再生ではなく通常再生が可能な寸法の記録マークでは、CNRが大きくなる。これに対し、反射層 6 を設ければ、第 3 誘電体層 3 3 と反射層 6 との界面で反射した光とその他の界面で反射した光との干渉効果が利用できるようになるので、伝搬光だけで再生することのできる大きさの記録マークの CNR が増大するものと考えられる。

ただし、反射層 6 を厚くすると、反射層 6 で反射して光ピックアップに戻る伝搬光の強度が高くなる結果、貴金属酸化物層 4 において近接場光から変換されて光ピックアップに戻る伝搬光の強度が相対的に低くなるため、超解像再生の対象となる微小な記録マークの CNR が低くなってしまう。したがって、反射層 6 の厚さは、大きな記録マークおよび微小な記録マークの双方において十分な CNR が得られるように設定することが好ましい。具体的には、反射層 6 構成材料に応じて実験的に決定すればよいが、通常、1 ~ 100 nm、特に 2 ~ 15 nm とすることが好ましい。

15 反射層 6 は、Al、Au、Ag、Pt、Cu、Ni、Cr、Ti、Si 等の金属または半金属の単体や、金属または半金属を 2 種以上含有する合金から構成すればよい。

反射層 6 の形成方法は特に限定されず、前記した PVD 法や CVD 法を用いることができる。

20

図 4 に示す媒体構造

図 4 に示す媒体は、図 2 に示す媒体の第 1 誘電体層 3 1 と貴金属酸化物層 4 との間に、析出促進層 7 を設けた構造である。

貴金属酸化物層 4 に接触する層の材料に依存して、再生時の貴金属粒子の析出温度が変化する。一方、再生耐久性の観点からは、超解像再生のための再生パワ

25

一は低いほど好ましい。そのため、貴金属酸化物層 4 に接して、貴金属粒子の析出温度を低下させる機能をもつ層を設けることが好ましい。この層は、媒体のトータルな光学的設計や熱的バランスを損なわない程度の厚さとすることが好ましい。析出促進層 7 は、このように再生感度を向上させる機能をもつ層であり、これを設けることにより、設けない場合に比べてより低い再生パワーで同等の CNR が得られるようになる。

析出促進層 7 は、たとえば窒化ケイ素から構成し、厚さは 2 ～ 20 nm とすることが好ましい。

析出促進層 7 の形成方法は特に限定されず、前記した PVD 法や CVD 法を用いることができる。

なお、図 3 に示す反射層 6 と図 4 に示す析出促進層 7 とを、ともに設けてもよい。

図 5 に示す媒体構造

図 5 に示す媒体は、図 2 に示す媒体から光吸収層 5 および第 3 誘電体層 33 を取り去った構造である。

この構造の媒体でも、超解像再生は可能であり、また、再生耐久性は良好である。ただし、高い CNR を得ることは困難である。

実施例

以下の実施例において、光ディスクサンプルの評価には、開口数 $NA = 0.6$ の光学系から波長 $\lambda = 635 \text{ nm}$ のレーザービームを射出する低分解能ピックアップ（解像限界ピッチ 530 nm 、解像限界マーク長 265 nm ）と、開口数 $NA = 0.65$ の光学系から波長 $\lambda = 405 \text{ nm}$ のレーザービームを射出する高分解能ピックアップ（解像限界ピッチ 312 nm 、解像限界マーク長 156 nm ）とが対向し

て搭載してある光ディスク評価装置（パルステック社製DDU1000）を用いた。記録および再生の際の線速度は6 m/sとした。

この評価装置では、低分解能ピックアップから出射されたレーザービームは、基板側から貴金属酸化物層4に入射し、高分解能ピックアップから出射されたレーザービームは、基板とは反対側から貴金属酸化物層4に入射する。そのため、この評価装置では、貴金属酸化物層4に記録された記録マーク列を、分解能の異なる2つのピックアップでそれぞれ再生することが可能である。たとえば、配列ピッチ400 nm（マーク長200 nm）の記録マーク列の再生は、 $\lambda = 635$ nm、 $NA = 0.60$ の低分解能ピックアップでは超解像再生に相当し、 $\lambda = 405$ nm、 $NA = 0.65$ の高分解能ピックアップでは通常再生に相当する。

したがって、両方のピックアップにおいてCNRが得られないことは、読み取り可能な記録マークが形成されなかったことを意味する。また、繰り返し再生に伴ってCNRが低下することは、繰り返し再生に伴って記録マークが消滅したことを意味する。また、高分解能ピックアップでは通常再生が可能で、低分解能ピックアップでは超解像再生が必要な寸法の記録マークを再生する際に、低分解能ピックアップを用いた超解像条件でのみCNRが得られないことは、記録マークは存在しているが超解像再生メカニズムが働いていないことを意味する。

なお、以下の実施例では、特に断りのない限り、記録は低分解能ピックアップにより行った。

20

実施例1-1（図2の構造：貴金属酸化物 AgO_x ）

図2に示すように、基板2／第1誘電体層31／貴金属酸化物層4／第2誘電体層32／光吸収層5／第3誘電体層33からなる積層構造を有する光ディスクサンプルを形成した。各層の組成および厚さは、ポリカーボネート基板（0.6 mm）／ $ZnS-SiO_2$ （130 nm）／ AgO_x （18 nm）／ $ZnS-SiO_2$ （4

25

0nm) / Ag-In-Sb-Te (60nm) / ZnS-SiO₂ (100nm) とした。カッコ内は厚さである。ZnS-SiO₂層は、モル比で表した組成が (ZnS)₈₅(SiO₂)₁₅であるターゲットをAr雰囲気中でスパッタリングすることにより形成した。AgO_x層は、Ar/O₂=10sccm/10sccmの流量比の混合ガス雰囲気中でAgターゲットをスパッタリングすることにより形成した。形成されたAgO_xにおけるxは1であった。Ag-In-Sb-Te層は、Ag_{6.0}In_{4.5}Sb_{60.8}Te_{28.7} (モル%) ターゲットをAr雰囲気中でスパッタリングすることにより形成した。

サンプル形成後、サンプルを線速度6m/sで回転させながら、記録対象トラックに対し、低分解能ピックアップにより1.2mWのパワーのレーザービームを3秒間連続照射することにより、光吸収層5を結晶化させた。なお、特に断りのない限り、以下の実施例においてもこの実施例と同様にして、記録/再生特性を評価する前に光吸収層5を結晶化させた。

このサンプルに、記録パワー10mWで、配列ピッチ200nm~1.6μm (マーク長100~800nm) の記録マーク列をそれぞれ記録した後、低分解能ピックアップを用いて再生パワーP_r=1mWまたは4mWで再生し、CNRを測定した。結果を図6に示す。

図6から、マーク長400nm未満(0.37λ/NA未満)の記録マークからなる記録マーク列を再生する際に、再生パワーを4mWとすることにより特異的にCNRが増大していることがわかる。特に、マーク長200nmの記録マークからなるマーク列では、41dBという高いCNRが得られている。

なお、光吸収層5の組成(モル比)をGe₂Sb₂Te₅または(Sb_{0.7}Te_{0.3})_{0.95}Ge_{0.05}とした場合でも、ほぼ同様な結果が得られた。

前記した図1Bおよび図1Cにそれぞれ示すTEM写真は、この実施例と同条件で記録/再生を行った実験におけるサンプル断面写真である。ただし、その実

験に際しては、記録前に光吸収層 5 は結晶化させなかった。

比較例 1（図 2 の構造：光吸収層 5 への相変化型記録）

実施例 1-1 と同様にしてサンプルを作製した。ただし、光吸収層 5 は結晶化
5 させなかった。

このサンプルに対し、高分解能ピックアップを用いて第 3 誘電体層 3 3 側からレーザービームを入射させて、配列ピッチ 400 nm（マーク長 200 nm）の記録マーク列を記録パワー 6 mW で記録し、高分解能ピックアップを用いて 0.7 mW のパワーで再生したところ、44 dB の CNR が得られた。

10 次に、低分解能ピックアップを用いて 4 mW のパワーで連続的に再生したところ、初期には 22 dB の CNR が得られたが、数秒以内に信号が完全に消滅した。その後、高分解能ピックアップを用いて 0.7 mW のパワーで再生したところ、CNR は得られなかった。

4 mW のパワーのレーザービームを連続的に照射したときに記録マーク列が消滅
15 したことから、この比較例では、非晶質の光吸収層 5 に結晶質記録マークが形成される相変化型記録がなされていると考えられ、この記録マーク列に対し、低分解能ピックアップで貴金属酸化物層 4 に Ag 粒子を析出させながら超解像再生を行ったものと考えられる。すなわち、この比較例における記録／再生方法は、相変化型記録を行っている点で、前記 Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39 (2000) pp. 980-981 に
20 記載されている方法に近い。この比較例 1 と上記実施例 1-1 との比較から明らかなように、相変化型記録を行った場合には、得られる CNR が低くかつ再生耐久性も劣る。

実施例 1-2（図 2 の構造：貴金属酸化物 PtO_x ）

25 実施例 1-1 における貴金属酸化物層 4 を PtO_x （4 nm）に替えたサンプル

を作製した。PtO_y層は、PtターゲットをAr/O₂=5 sccm/5 sccmの流量比の混合ガス雰囲気中でスパッタリングすることにより形成した。PtO_yにおけるyは2であった。

このサンプルについて、記録パワー14mWで、配列ピッチ160nm~1.6μm (マーク長80~800nm)のマーク列をそれぞれ記録し、低分解能ピックアップを用いて再生パワーP_r=1mWまたは4mWで再生した。結果を図7に示す。

図7において、再生パワーP_r=1mWのとき、マーク長が400nm(0.37λ/NA)より小さくなるとCNRが急激に減少し、解像限界より小さい200nmのマークではCNRが得られていない。これに対し、再生パワーP_r=4mWでは、超解像再生が必要な微小な記録マークであっても、十分に高いCNRが得られている。具体的には、マーク長150nm以上の全ての記録マークで、40dB以上のCNRが得られている。

AgO_xを用いた図6とPtO_yを用いた図7とを比較すると、超解像再生が可能な再生パワーP_r=4mWのとき、全てのマーク長において図7のほうがCNRが高いことがわかる。したがって、貴金属酸化物層4を構成する貴金属酸化物としては白金酸化物が望ましい。

前記した図14A、図14Bおよび図14Cにそれぞれ示すTEM写真は、この実施例と同条件で記録/再生を行った実験におけるサンプル断面写真である。ただし、その実験に際しては、記録前に光吸収層5は結晶化させなかった。

実施例1-3 (図2の構造：貴金属酸化物PdO_z)

実施例1-1における貴金属酸化物層4をPdO_z(4nm)に替えたサンプルを作製した。PdO_z層は、PdターゲットをAr/O₂=5 sccm/5 sccmの流量比の混合ガス雰囲気中でスパッタリングすることにより形成した。PdO_zにおけるzは1.10であった。

このサンプルについて、高分解能ピックアップと同一の光学系を用いて、基板側から記録パワー11mWで、配列ピッチ100～800nm（マーク長50～400nm）のマーク列をそれぞれ記録し、高分解能ピックアップを用いて、基板側から再生パワー $P_r = 1\text{mW}$ または4mWで再生した。結果を図15に示す。

- 5 図15において、再生パワー $P_r = 1\text{mW}$ のとき、マーク長が200nmより小さくなるとCNRが急激に減少し、解像限界より小さい150nmのマークではCNRがほとんど得られていない。これに対し、再生パワー $P_r = 4\text{mW}$ では、超解像再生が必要な微小な記録マークであっても、十分に高いCNRが得られている。具体的には、マーク長100nm以上の全ての記録マークで、35dB以上のCNR
10 が得られている。

なお、同一のサンプルについて低分解能ピックアップを用いて記録再生を行ったところ、記録パワー12mW、再生パワー $P_r = 4\text{mW}$ の条件で、解像限界よりも小さい200nmのマークで42dBのCNRが得られた。

15 実施例1-4（図2の構造：PtO_y層の酸素含有量による比較）

実施例1-2の構造において、PtO_y層形成に際し流量比 A_r/O_2 を制御して、yの相異なるPtO_y層を有する複数のサンプルを作製した。各サンプルにおけるyの値と流量（単位：sccm）の比とは、

- 20 $y = 0$: $A_r/O_2 = 10/0$ 、
 $y = 0.75$: $A_r/O_2 = 7.5/2.5$ 、
 $y = 2$: $A_r/O_2 = 5.0/5.0$ 、
 $y = 3$: $A_r/O_2 = 2.5/7.5$

である。これらのサンプルに対し、各々の最適記録パワーで、配列ピッチ160nm～1.6μm（マーク長80～800nm）の記録マーク列をそれぞれ記録し、

- 25 低分解能ピックアップを用いて4mWの再生パワーで再生した。結果を図8に示す。

また、図9および図10に、配列ピッチ400nm（マーク長200nm）の記録マーク列および配列ピッチ1.6μm（マーク長800nm）の記録マーク列を繰り返し再生したときのCNRの変化をそれぞれ示す。図9および図10から、様々な長さの記録マークにおいて良好な再生耐久性を得るためには、yを大きくしたほうがよいことがわかる。

実施例1-5（図2の構造：PdO_z層の酸素含有量による比較）

実施例1-3の構造において、PdO_z層形成に際し流量比Ar/O₂を制御して、zの相異なるPdO_z層を有する複数のサンプルを作製した。各サンプルにおけるzの値と流量（単位：sccm）の比とは、

$$y = 0.82 : \text{Ar} / \text{O}_2 = 8.5 / 1.5、$$

$$y = 1.10 : \text{Ar} / \text{O}_2 = 5.0 / 5.0、$$

$$y = 1.12 : \text{Ar} / \text{O}_2 = 1.0 / 9.0$$

である。これらのサンプルに対し、高分解能ピックアップを用いて、各々の最適記録パワーで、配列ピッチ200～600nm（マーク長100～300nm）の記録マーク列をそれぞれ記録し、高分解能ピックアップを用いて4mWの再生パワーで再生した。結果を図16に示す。

図16から、解像限界よりも小さいマークで高いCNRを得るためには、1.0 ≤ zとすることが好ましいことがわかる。また、この結果からは、zの上限は特に限定されないが、成膜時に雰囲気ガス中における酸素の比率を著しく高くしても、1.5 < zとなるようなパラジウム酸化物層を得ることは困難であることがわかった。

実施例1-6（図2の構造：PtO_y層とAgO_x層との比較）

実施例1-1で作製したAgO_x層（x=1）を有するサンプルと、PtO_y層

($y = 3$) の厚さを 8 nm としたほかは実施例 1 - 4 と同様にして作製したサンプルとについて、配列ピッチ 400 nm (マーク長 200 nm) の記録マーク列および配列ピッチ 1.6 μm (マーク長 800 nm) の記録マーク列を、低分解能ピックアップを用いて 4 mW の再生出力で繰り返し再生したときの CNR の変化を調べた。

5 結果を図 11 に示す。

図 11 から、貴金属酸化物層 4 として PtO_y 層を用いたサンプルにおいて、再生耐久性が大幅に向上することがわかる。 PtO_y 層では、再生時に析出した貴金属粒子の形状および大きさが、高パワーで繰り返し再生を行っても変動しにくく安定であると考えられる。

10

実施例 1 - 7 (図 2 の構造 : PtO_y 層の膜厚による比較)

PtO_y からなる貴金属酸化物層 4 を $y = 3$ となる条件で形成し、その膜厚を 4 ~ 30 nm の範囲内で変更したほかは実施例 1 - 4 と同様にしてサンプルを作製した。これらのサンプルに、それぞれの最適条件で配列ピッチ 400 nm (マーク長 200 nm) の記録マーク列を記録し、低分解能ピックアップを用いて 4 mW の再生パワーで再生し、CNR を測定した。各サンプルの PtO_y 層の厚さと CNR との関係は、「厚さ : CNR」の形で表して、

4 nm : 44 dB、
8 nm : 41 dB、
12 nm : 30 dB、
16 nm : 29 dB、
18 nm : 28 dB、
30 nm : 27 dB

であった。

25

実施例 1 - 8 (図 2 の構造 : PdO_x 層の膜厚による比較)

PdO_x からなる貴金属酸化物層 4 を $z = 1.10$ となる条件で形成し、その膜厚を 2 ~ 15 nm の範囲内で変更したほかは実施例 1 - 5 と同様にしてサンプルを作製した。これらのサンプルに、高分解能ピックアップを用いて、それぞれの最適条件で配列ピッチ 300 nm (マーク長 150 nm) の記録マーク列を記録し、高分解能ピックアップを用いて 4 mW の再生パワーで再生し、CNR を測定した。各サンプルの PdO_x 層の厚さと CNR との関係は、「厚さ : CNR」の形で表して、

2 nm : 26 dB、

4 nm : 35 dB、

10 nm : 32 dB、

15 nm : 26 dB

であった。

15 実施例 1 - 9 (図 2 の構造 : 光吸収層 5 の構成材料による比較)

光吸収層 5 を Si、Au または W で構成したほかは実施例 1 - 1 と同様にして作製したサンプルに、記録パワー 9 mW で配列ピッチ 400 nm (マーク長 200 nm) の記録マーク列を記録し、低分解能ピックアップを用いて 4 mW の再生パワーで再生したところ、光吸収層 5 構成材料と CNR との関係は、

Si : 19 dB、

Au : 20 dB、

W : 24 dB

であった。

この結果は、光吸収層 5 構成材料として Au、Si または W を用いると、相変
25 化材料を用いる場合に比べ超解像記録特性が悪くなることを示している。貴金属

酸化物層 4 を構成する AgO_x それ自体は吸収係数が小さいため、この実施例における条件では昇温が不十分となり、記録時に分解しない。したがって、適切な光吸収層の存在が必要となる。光吸収層 5 を Au または Si で構成した場合に十分な特性が得られなかったのは、 Au の場合は熱伝導率が高いので AgO_x 層に熱が伝わりにくかったためであると考えられ、 Si の場合は Si の吸収係数が小さいため光吸収層として十分に機能しなかったためであると考えられる。 W を用いた場合は、光を吸収して昇温する層としては機能するが、 W は硬い材料であるため、記録時の貴金属酸化物層 4 における空洞形成を阻害したものと考えられる。

10 実施例 1-10 (図 2 の構造：第 2 誘電体層 3 2 の構成材料による比較)

第 2 誘電体層 3 2 を窒化ケイ素から構成したほかは実施例 1-1 と同様にして作製したサンプルについて、記録パワー 14 mW で、配列ピッチ 400 nm (マーク長 200 nm) の記録マーク列を記録し、低分解能ピックアップを用いて 4 mW の再生パワーで再生したところ、CNR は得られなかった。

15 また、上記記録マーク列を高分解能ピックアップを用いて 0.7 mW の再生パワーを再生したところ、CNR は得られなかった。すなわち、通常再生も不可能であった。

このように通常再生も不可能であることから、第 2 誘電体層 3 2 を窒化ケイ素から構成すると、読み取り可能な記録マークを形成できないことがわかる。窒化ケイ素は、実施例 1-1 で用いた ZnS-SiO_2 に比べてはるかに硬い材料であるため、 AgO_x の分解により生成した O_2 が、記録マークとして機能する空洞を貴金属酸化物層 4 中に形成できなかったためと考えられる。

実施例 1-11 (図 2 の構造：第 2 誘電体層 3 2 の膜厚による比較)

25 第 2 誘電体層 3 2 の膜厚を 100 nm としたほかは実施例 1-1 と同様にしてサ

サンプルを作製した。このサンプルに記録パワー 11 mW で、配列ピッチ 400 nm (マーク長 200 nm) の記録マーク列を記録し、低分解能ピックアップを用いて 4 mW の再生パワーで再生したところ、CNR は得られなかった。

また、上記記録マーク列を記録した直後および低分解能ピックアップにより 4 mW で再生した後のそれぞれにおいて、高分解能ピックアップを用いて 0.7 mW の再生パワーで再生したところ、いずれの場合も 40 dB 以上の CNR が得られた。

実施例 2-1 (図 3 の構造 : 反射層 6 の効果)

実施例 1-1 で作製したサンプルの第 3 誘電体層 33 の上に、反射層 6 として 10 厚さ 10 nm の Ag 層または Al 層を形成することにより、図 3 に示す構造のサンプルを得た。Ag 層および Al 層は、それぞれ Ag ターゲットおよび Al ターゲットを Ar 雰囲気中でスパッタリングすることにより形成した。

これらのサンプルについて、記録パワー 10 mW で、配列ピッチ 400 nm ~ 1.6 μm (マーク長 200 ~ 800 nm) の記録マーク列をそれぞれ形成し、低分解 15 能ピックアップを用いて 4 mW の再生パワーで再生した結果を、図 12 に示す。なお、図 12 には、反射層 6 を設けないサンプルの結果も示してある。

図 12 から、反射層 6 を設けることにより、解像限界よりも大きな記録マークの CNR が増大することがわかる。

20 実施例 2-2 (図 3 の構造 : 反射層 6 の膜厚による比較)

反射層 6 を図 13 に示す厚さとしたほかは実施例 2-1 と同様にしてサンプルを作製した。これらのサンプルについて、それぞれの最適記録パワーで配列ピッチ 400 nm (マーク長 200 nm) の記録マーク列を記録し、低分解能ピックアップを用いて 4 mW の再生パワーで再生した結果を、図 13 に示す。

25 図 13 から、反射層 6 の膜厚が厚くなるほど、超解像再生における CNR が低

くなることがわかる。

実施例 3（図 4 の構造：析出促進層 7 の効果）

実施例 1-1 で作製したサンプルの第 1 誘電体層 31 と貴金属酸化物層 4 との間に、析出促進層 7 として厚さ 5 nm の窒化ケイ素層を形成することにより、図 4 に示す構造のサンプルを得た。窒化ケイ素層は、Si ターゲットを Ar / N₂ = 8 / 2 の流量比の混合ガス雰囲気中でスパッタリングすることにより形成した。窒化ケイ素層の組成は Si₃N₄ であった。

このサンプルに記録パワー 10 mW で、配列ピッチ 400 nm（マーク長 200 nm）の記録マーク列を記録し、低分解能ピックアップを用いて再生したところ、再生パワーが 3 mW のときに最大の CNR 35 dB が得られた。一方、実施例 1-1 で作製したサンプルでは、CNR が最大となる再生パワーは 4 mW だったので、析出促進層 7 を設けることにより、再生感度が向上したことがわかる。

15 実施例 4（図 5 の構造：光吸収層 5 を設けない構造）

図 5 に示すように、基板 2 / 第 1 誘電体層 31 / 貴金属酸化物層 4 / 第 2 誘電体層 32 からなる積層構造を有する光ディスクサンプルを形成した。このサンプルは、実施例 1-1 のサンプルから、光吸収層 5 および第 3 誘電体層 33 を取り去った構造である。ただし、貴金属酸化物層 4 の厚さは、18 nm または 60 nm とした。

貴金属酸化物層 4 の厚さが 18 nm であるサンプルに、5 ~ 14 mW の記録パワーで、配列ピッチ 400 nm（マーク長 200 nm）の記録マーク列を記録し、低分解能ピックアップを用いて 4 mW の再生パワーで再生したところ、CNR は得られなかった。一方、このサンプルに、14 mW の記録パワーで、配列ピッチ 1.6 μm（マーク長 800 nm）の記録マーク列を記録し、4 mW の再生パワーで再生したと

ころ、34 dBのCNRが得られた。

また、貴金属酸化物層4の厚さが60 nmであるサンプルに対し、7 mWの記録パワーで、配列ピッチ400 nm（マーク長200 nm）の記録マーク列を記録し、低分解能ピックアップを用いて4 mWの再生パワーで再生したところ、12 dBのCNRが得られた。一方、このサンプルに、7 mWの記録パワーで、配列ピッチ1.6 μ m（マーク長800 nm）の記録マーク列を記録し、低分解能ピックアップを用いて4 mWの再生パワーで再生したところ、33 dBのCNRが得られた。

この結果は、光吸収層5を設けなくても記録が可能であり、かつ通常再生が可能であることを示している。したがって、貴金属酸化物4自体が記録層として機能することがわかる。

しかし、貴金属酸化物層4の厚さが18 nmであるサンプルでは、400 nmのピッチ（記録マーク長200 nm）のマークの超解像再生が不可能であり、前記した再生メカニズムが働かなかったと考えられる。一方、貴金属酸化物層4の厚さが60 nmのサンプルでは、CNRは低い超解像再生が可能である。

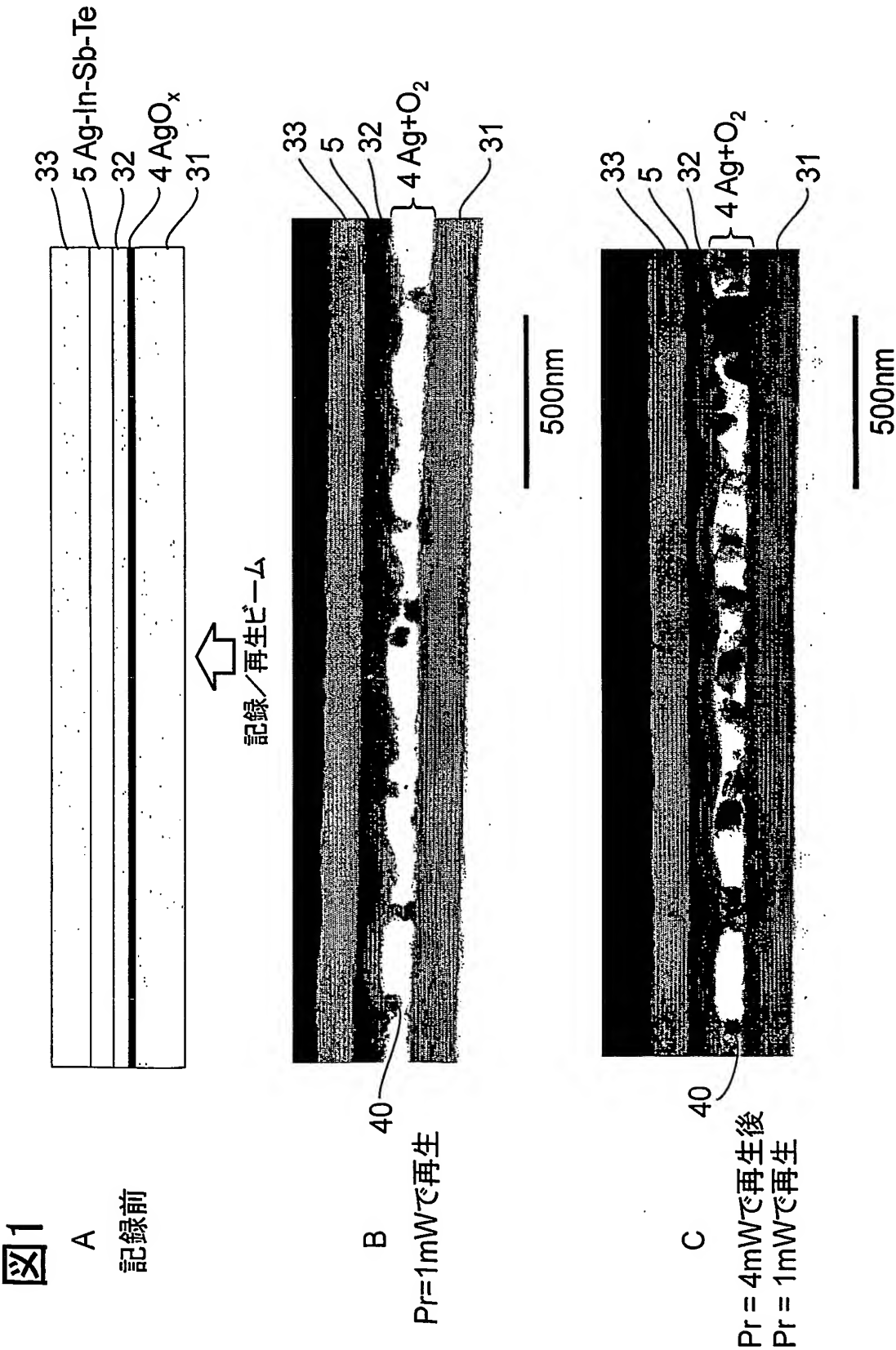
超解像再生においてCNRが得られない、あるいは低くなったのは、以下の理由によると考えられる。まず、通常再生が可能であることから、記録時には貴金属層4がレーザービームを吸収して昇温し、 AgO_x がAgと O_2 とに分解して記録マークが形成されたと考えられる。しかし、記録後には貴金属酸化物層4中に AgO_x がほとんど存在せず、媒体中にレーザービームの吸収を担う層がなくなってしまうため、再生用のレーザービームを照射しても貴金属酸化物層4の昇温が不十分となり、Ag粒子がほとんど析出しないか、十分には析出しなかったと考えられる。貴金属酸化物層4を厚くした場合に超解像再生が可能となったのは、貴金属酸化物層4の光吸収量が多くなったためと考えられる。

請求の範囲

1. 光記録媒体に対し、記録レーザービームを照射して記録マーク列を形成することにより記録を行い、開口数NAの光学系を用いて波長 λ の再生レーザービームを照射して記録マーク列を読み出すことにより再生を行う方法であって、
光記録媒体は、貴金属酸化物を含有する貴金属酸化物層を有し、
記録マーク列は、貴金属酸化物の分解によって貴金属酸化物層が変形することにより形成されたものであり、マーク長が $0.37\lambda/NA$ 未満である記録マークを少なくとも含み、
- 10 記録マーク列が形成されている貴金属酸化物層において貴金属粒子を不可逆的に析出させ、析出した貴金属粒子に再生レーザービームを照射することにより記録マーク列を読み出す光記録／再生方法。
2. 貴金属酸化物層に銀酸化物、白金酸化物およびパラジウム酸化物の少なくとも1種が含有される請求の範囲第1項の光記録／再生方法。
- 15 3. 光記録媒体が、貴金属酸化物層を挟むように第1誘電体層および第2誘電体層を有する請求の範囲第1項の光記録／再生方法。
4. 光記録媒体が金属および／または半金属を主成分とする光吸収層を有し、光吸収層と貴金属酸化物層とが第2誘電体層を挟むように存在する請求の範囲第3項の光記録／再生方法。
- 20 5. 光吸収層が少なくともSbおよび／またはTeを含有する請求の範囲第4項の光記録／再生方法。
6. 光記録媒体が第3誘電体層を有し、第3誘電体層と第2誘電体層とが光吸収層を挟むように存在する請求の範囲第4項の光記録／再生方法。
7. 光記録媒体が金属および／または半金属を主成分とする反射層を有し、反射
25 層と光吸収層とが第3誘電体層を挟むように存在する請求の範囲第6項の光記録

／再生方法。

8. 貴金属酸化物を含有する貴金属酸化物層を有し、前記貴金属酸化物が白金酸化物および／またはパラジウム酸化物である光記録媒体。



2/14

図2

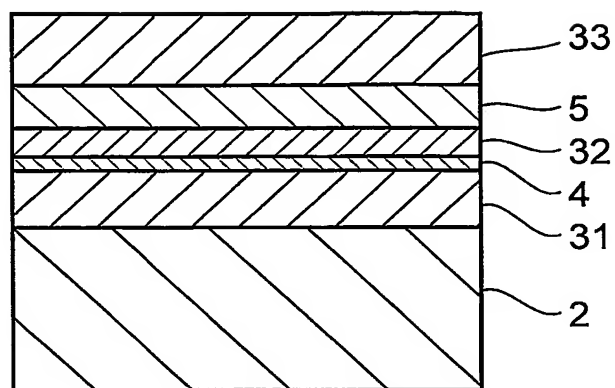
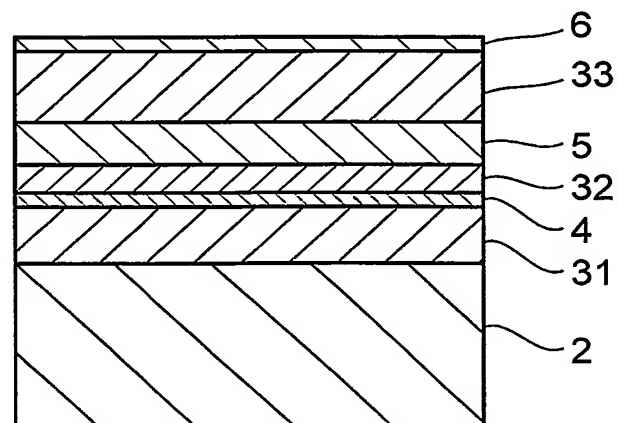


図3



3/14

図4

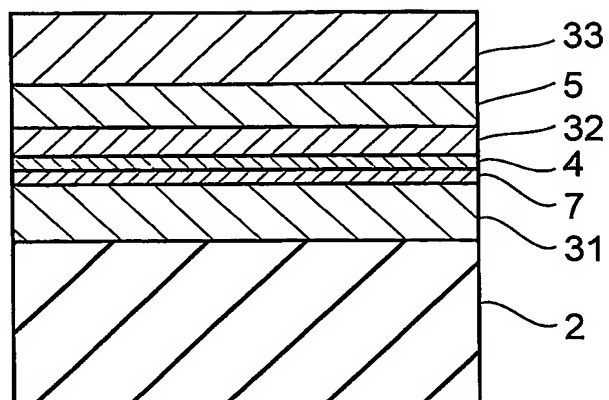
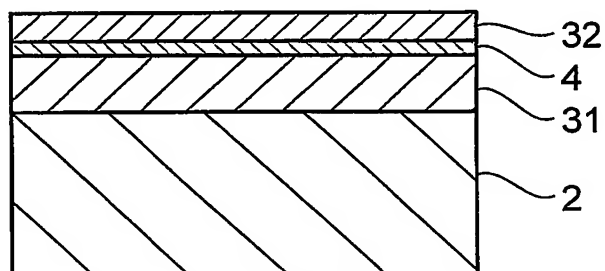


図5



4/14

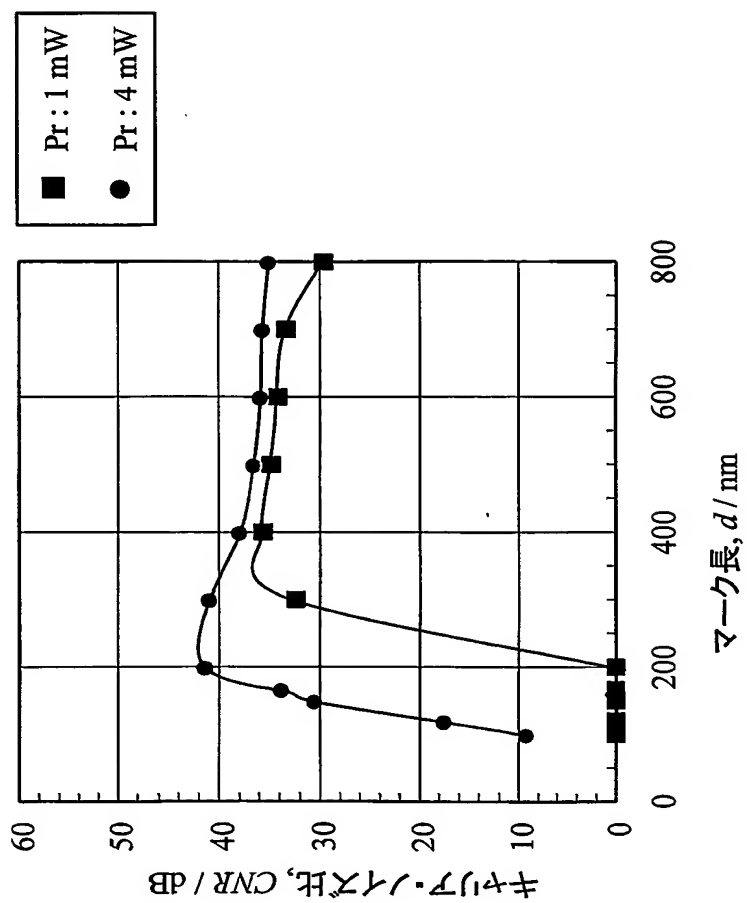


図6

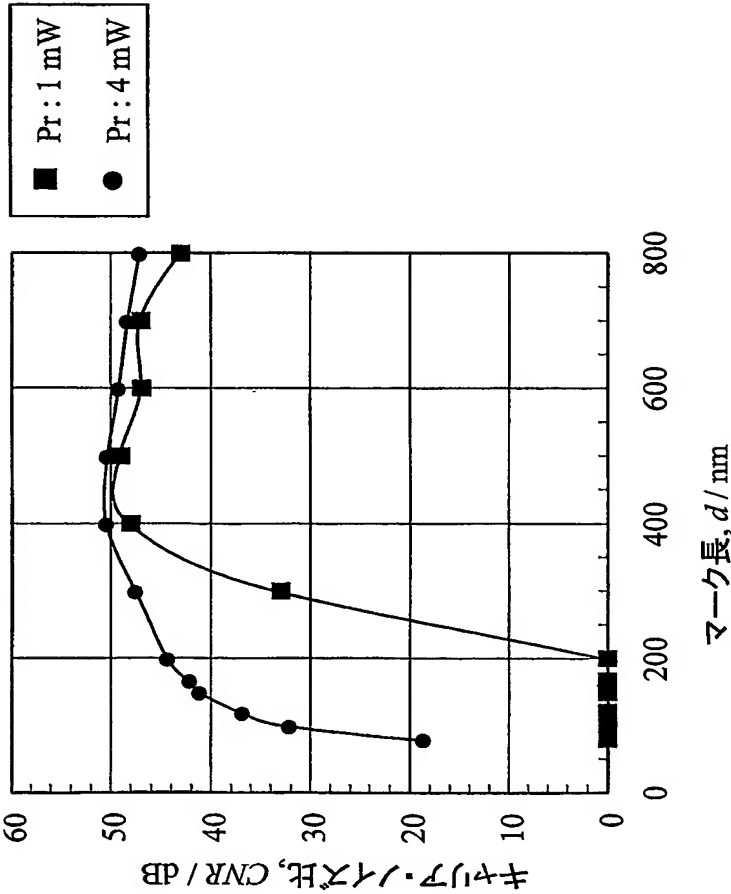


図7

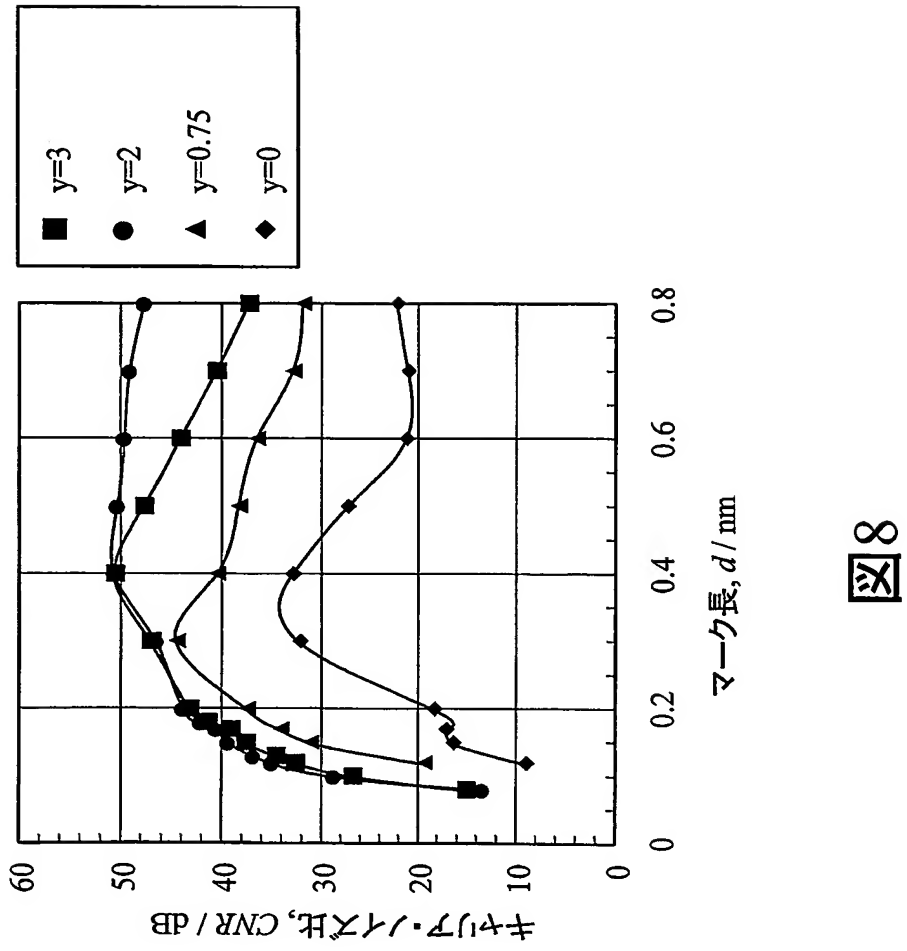


図8

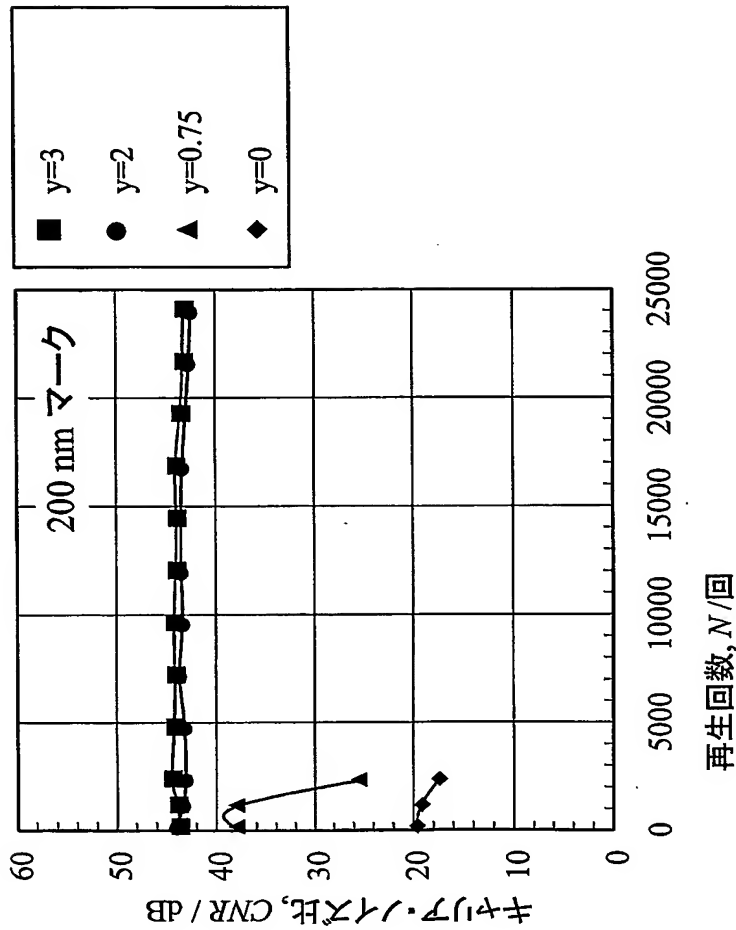


図9

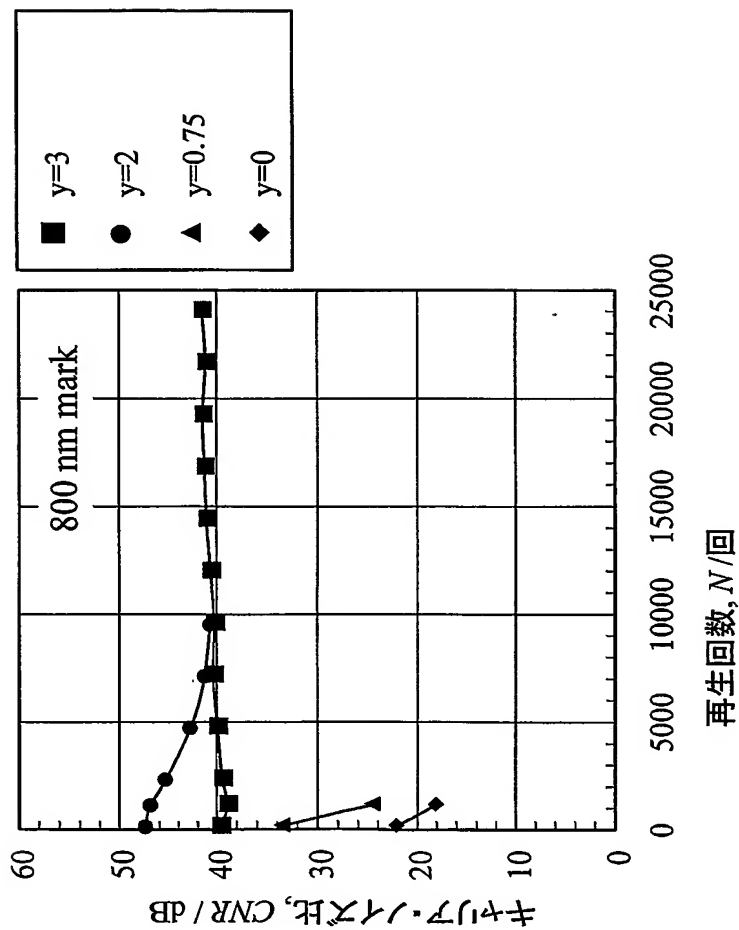


図10

9/14

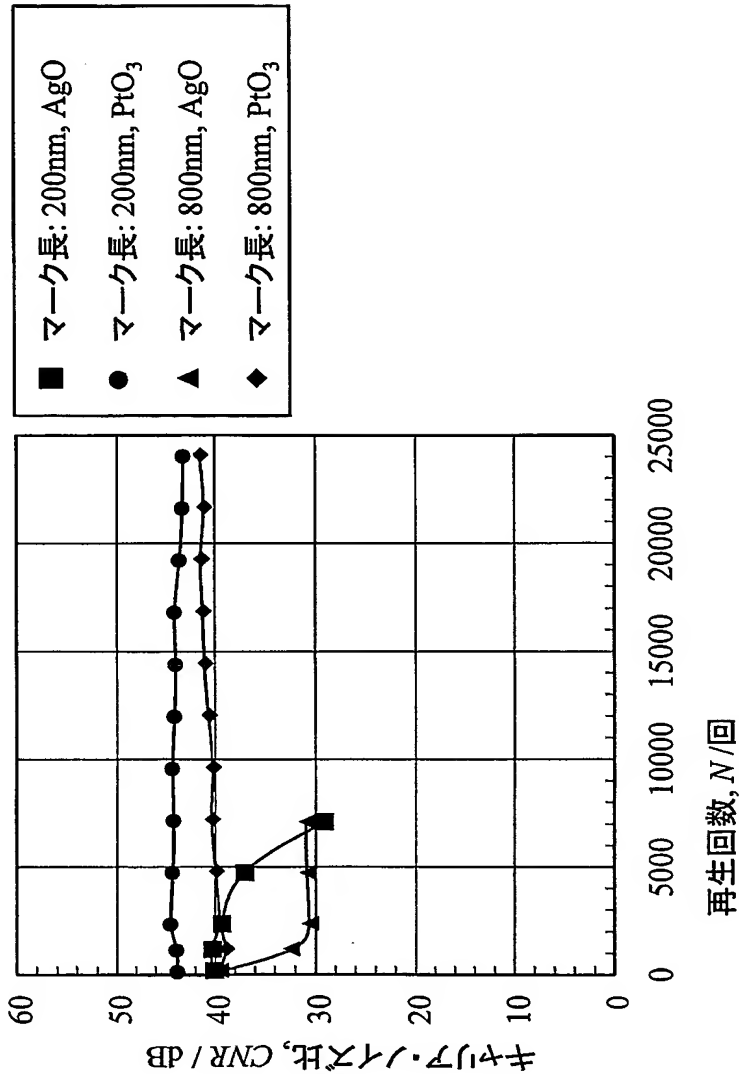


図11

10/14

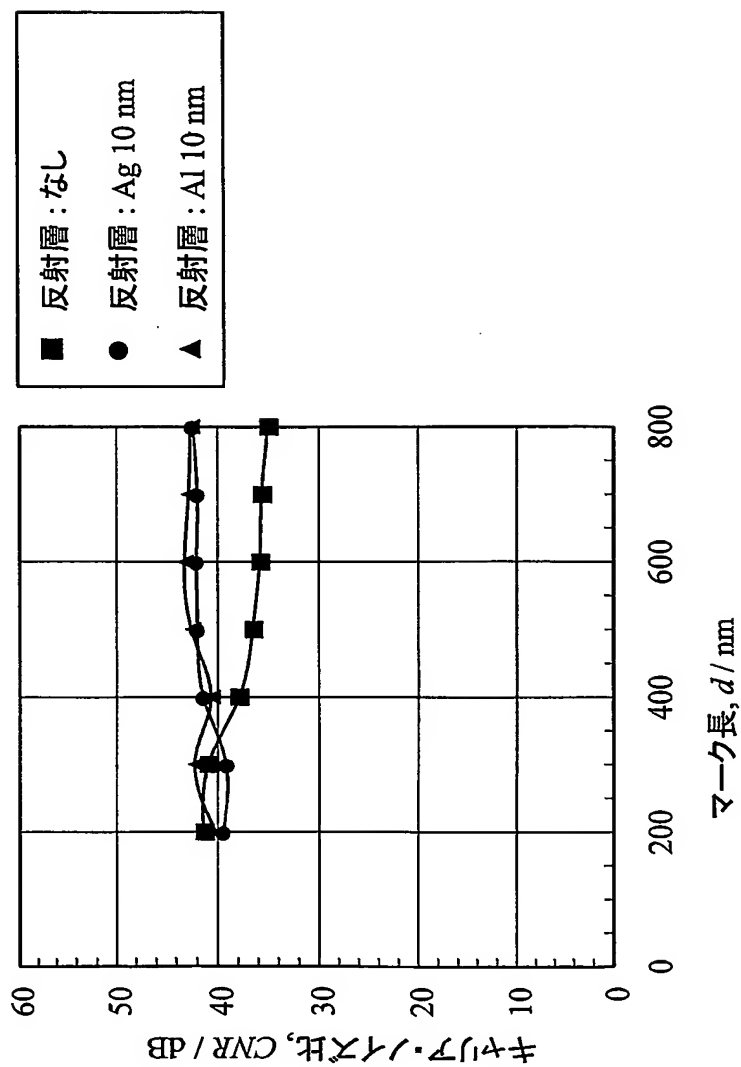


図12

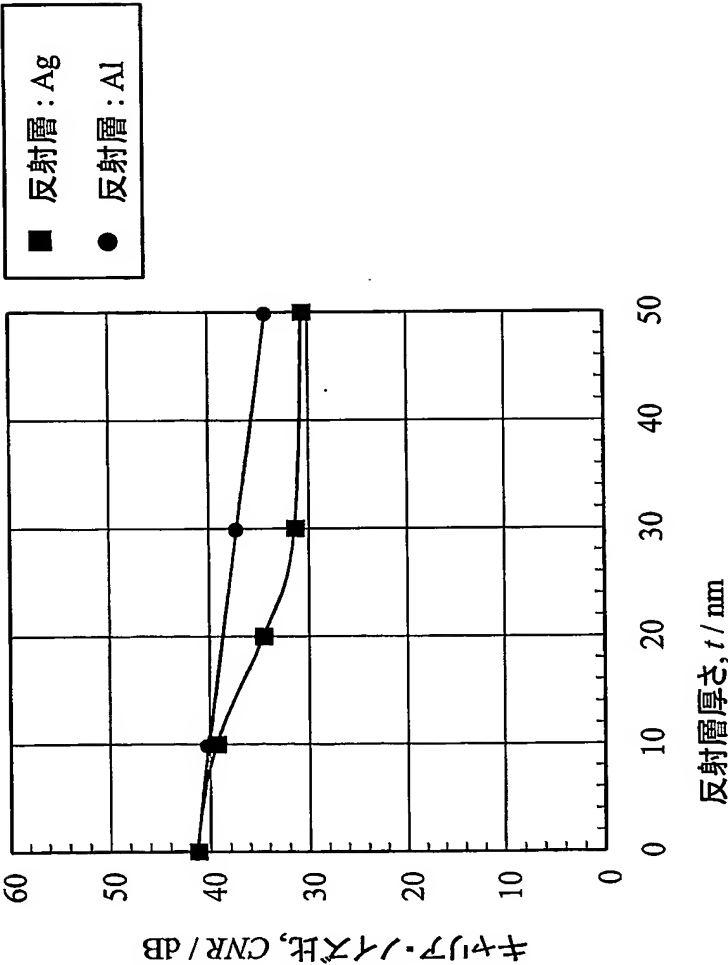
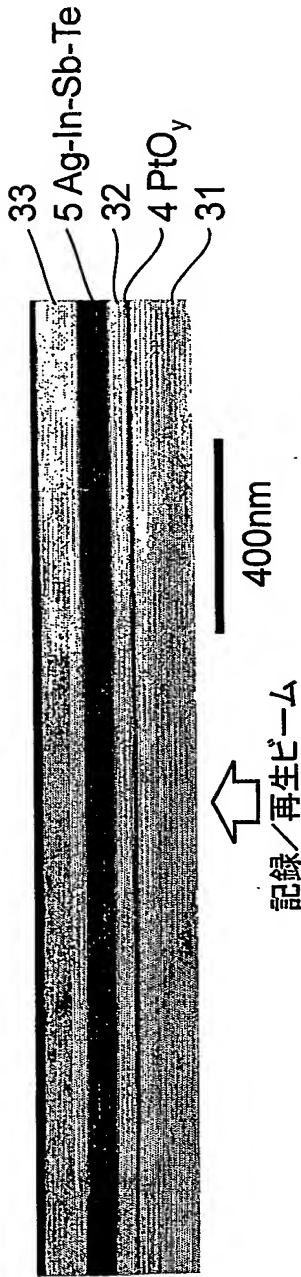


図13

図14

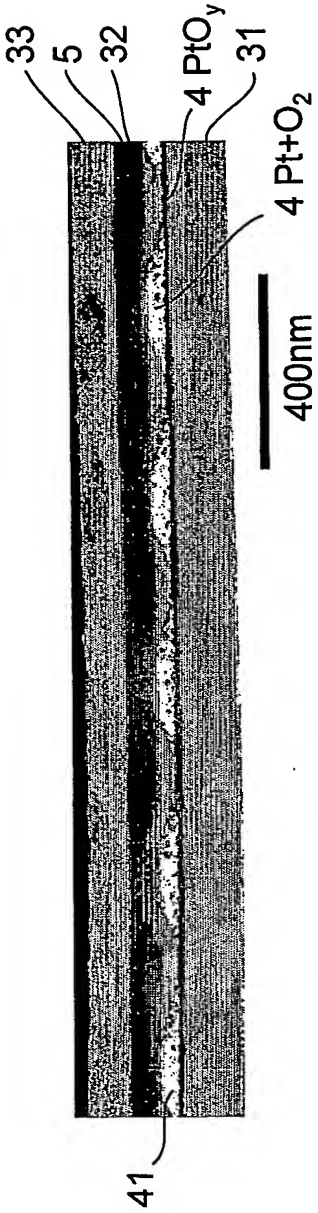
A

記録前



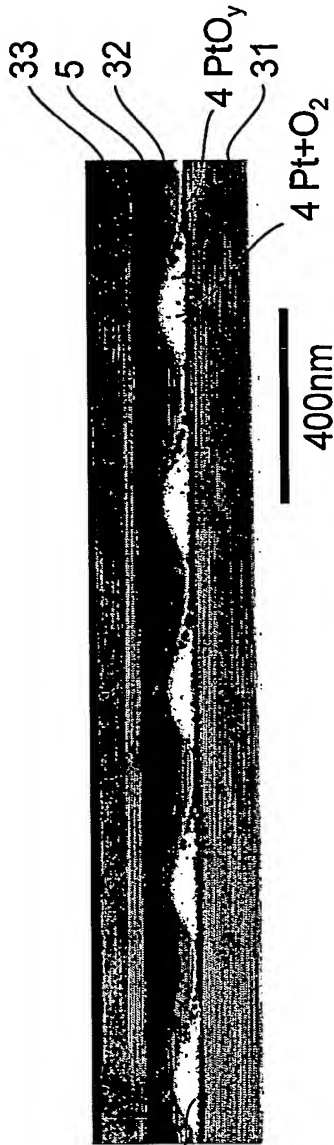
B

Pr=1mWで再生



C

Pr = 4mWで再生後
Pr = 1mWで再生



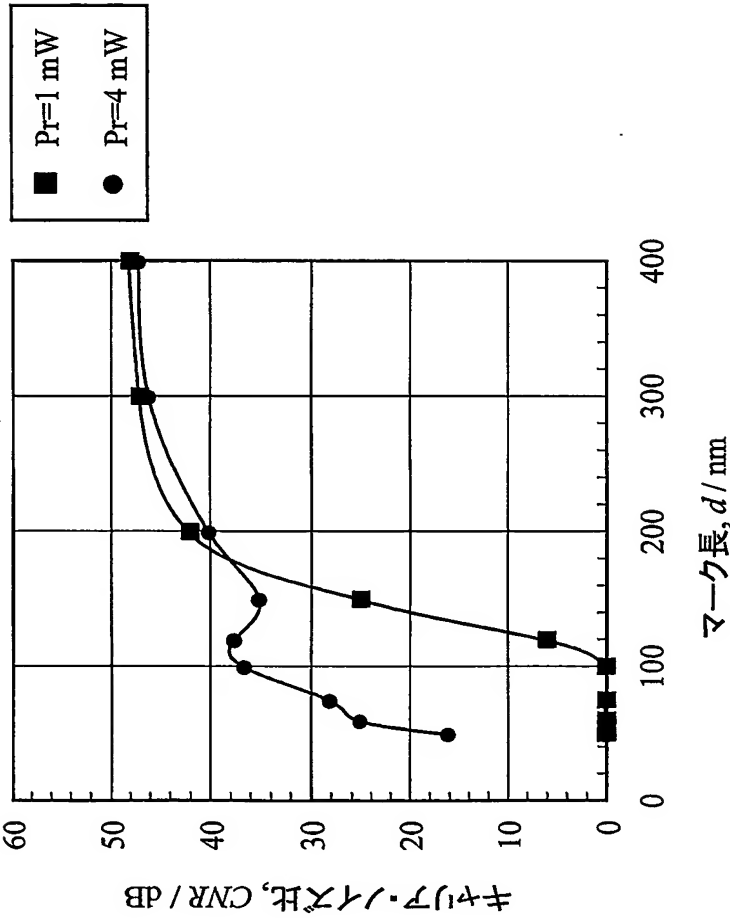


図15

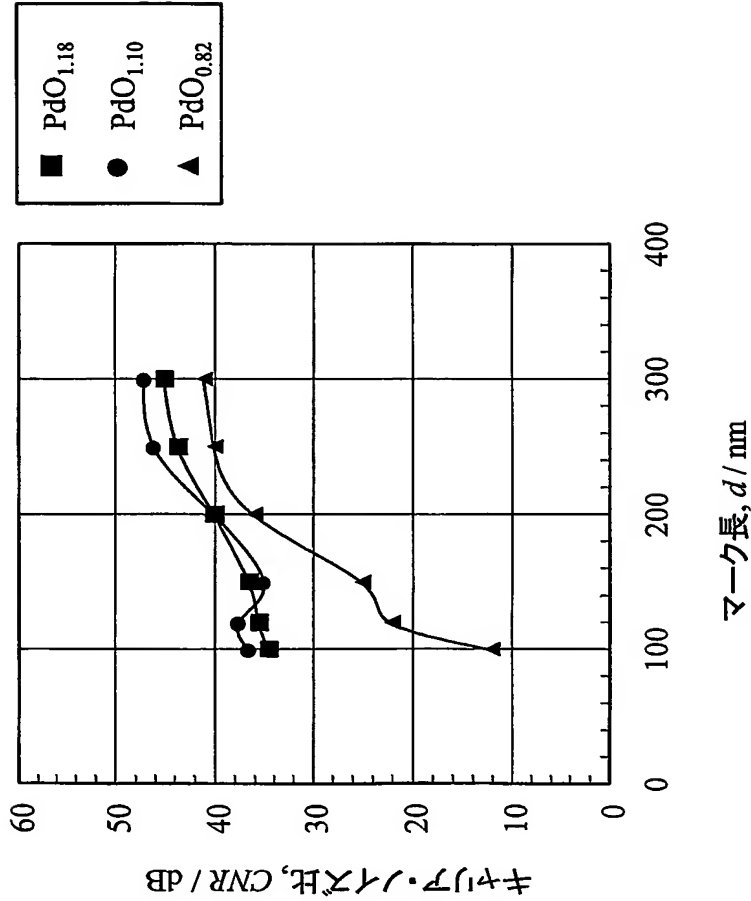


図16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ G11B7/24, 7/004

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ G11B7/24, 7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Hiroshi FUJI et al., A Near-Field Recording and Readout Technology Using a Metallic Probe in an Optical Disk, Jpn.J.Appl.Phys., February 2000, Vol.39, (2000), pages 980 to 981	1-7
Y	JP 2002-109786 A (Toshiba Corp.), 12 April, 2002 (12.04.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-7
X	JP 6-262854 A (Konica Corp.), 20 September, 1994 (20.09.94), Full text; all drawings (Family: none)	8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16 July, 2003 (16.07.03)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2003 (29.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.


Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/07974

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-353341 A (Victor Company Of Japan, Ltd.), 19 December, 2000 (19.12.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2002-269827 A (Victor Company Of Japan, Ltd.), 20 September, 2002 (20.09.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2002-298439 A (Toshiba Corp.), 11 October, 2002 (11.10.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 7-210874 A (Victor Company Of Japan, Ltd.), 11 August, 1995 (11.08.95), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 5-28535 A (Victor Company Of Japan, Ltd.), 05 February, 1993 (05.02.93), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 5-242524 A (Victor Company Of Japan, Ltd.), 21 September, 1993 (21.09.93), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 6-290486 A (Victor Company Of Japan, Ltd.), 18 October, 1994 (18.10.94), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 5-28498 A (Ricoh Co., Ltd.), 05 February, 1993 (05.02.93), Full text; all drawings (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. 7 G11B 7/24, 7/004		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. 7 G11B 7/24, 7/004		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	Hiroshi FUJI et al., A Near-Field Recording and Readout Technology Using a Metallic Probe in an Optical Disk, Jpn. J. Appl. Phys., February 2000, Vol. 39 (2000), p980-981	1-7
Y	JP 2002-109786 A (株式会社東芝) 2002.04.12 全文、全図 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 6-262854 A (コニカ株式会社) 1994.09.20 全文、全図 (ファミリーなし)	8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16.07.03	国際調査報告の発送日 <div style="text-align: right; font-size: 1.2em; font-weight: bold;">29.07.03</div>	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 日下 善之  印 電話番号 03-3581-1101 内線 3550	

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2000-353341 A (日本ビクター株式会社) 2000. 12. 19 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	J P 2002-269827 A (日本ビクター株式会社) 2002. 09. 20 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	J P 2002-298439 A (株式会社東芝) 2002. 10. 11 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	J P 7-210874 A (日本ビクター株式会社) 1995. 08. 11 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	J P 5-28535 A (日本ビクター株式会社) 1993. 02. 05 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	J P 5-242524 A (日本ビクター株式会社) 1993. 09. 21 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	J P 6-290486 A (日本ビクター株式会社) 1994. 10. 18 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	J P 5-28498 A (株式会社リコー) 1993. 02. 05 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.